

L'ESTRUCTURA FINA DE L'ESPECTRE DE L'HIDROGEN. De la fórmula de Sommerfeld a l'equació de Dirac

Xavier Casamitjana i Vila

Departament de Física. Col·legi Universitari de Girona. C/ Hospital, 6. 17071 Girona.
Seminari d'Història de les Ciències. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de
Barcelona. Bellaterra (Barcelona).

RESUM

En aquest treball s'analitza l'evolució històrica de la fórmula que descriu els nivells d'estructura fina de l'àtom d'hidrogen des de l'antiga teoria de Sommerfeld (anys 1915-1916) fins a la teoria de Dirac (1928). Ens fixem especialment en les aportacions de Dirac entre els anys 1925 i 1928, adreçades a fonamentar les bases matemàtiques de la nova mecànica quàntica.

RESUMEN

En el presente artículo se analiza la evolución histórica de la fórmula que describe los niveles de «estructura fina» del átomo de hidrógeno desde la teoría de Sommerfeld (1915-16) hasta la teoría de Dirac, aparecida en el año 1928 en el artículo «The quantum theory of the electron». Se estudian especialmente las aportaciones de Dirac entre los años 1925 y 1928.

ABSTRACT

In this work we analyze the historical evolution of the fine structure of the hydrogen's spectrum from the old theory of Sommerfeld (1915-16) till Dirac's theory (1928-a). We put special emphasis on Dirac's contributions, circa 1925-1928, to the theoretical bases of Quantum Dynamics which led to the historical article «The quantum theory of the electron» where the Relativistic Quantum theory of the electron is definitively established.

Key words: Dirac, fine structure, hydrogen atom, quantum theory, relativistic quantum theory, Sommerfeld.

INTRODUCCIÓ

Entre 1915 i 1916 Arnold Sommerfeld¹ explicava amb una teoria que partia de la quantització d'òrbites keplerianes relativistes (el·lipses el periheli de les quals es desplaça) els nivells d'energia de l'àtom d'hidrogen amb un acord formidable amb l'experiència. La fórmula que donava aquests

nivells, coneguda com estructura fina de l'espectre de l'hidrogen era:

$$E(n,k) = mc^2 \{ [1 + \alpha^2 Z^2 (n - k + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^{-2}]^{-1/2} - 1 \} \quad (I)$$

$$\text{on } \alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

és la constant d'estructura fina de l'electró i n i k són nombres quàntics tals que $n = 1, 2, \dots$ i k varia d'1 fins a n . Desenvolupant $E(n,k)$ en potències d' α fins a l'ordre α^2 obtenim:

$$E(n,k) = Z^2 Rhc \left\{ \frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4} \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \right\} \quad (II)$$

$$\text{on } R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}$$

Tant les fórmules (I) com (II) pertanyien al marc de la vella mecànica quàntica, superada uns 10 anys més tard quan es revelà insuficient per explicar una quantitat notable de fenòmens físics.

L'any 1926 Erwin Schrödinger² va publicar una sèrie d'articles que introduïen les conegudes equacions que porten el seu nom:

$$\Delta\psi(\vec{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi(\vec{r}) = 0 \quad (III)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad (IV)$$

Aquestes equacions no eren relativistes, i per tant la seva solució per a l'àtom d'hidrogen no podia conduir a la fórmula dels nivells d'estructura fina (I) que era la correcta, encara que hagués estat trobada amb una teoria que ja havia estat superada. La solució de (III) portà a reobtenir els nivells d'energia de l'àtom de Bohr (sèrie de Balmer):

$$E = -me^4/2\hbar^2 n^2 \quad (V)$$

Els diferents intents de reabsorbir un resultat antic en el marc d'una nova teoria són freqüents a la història de la ciència.³ Schrödinger havia provat en va d'obtenir una teoria relativista de l'electró.⁴ Pauli deduí la fórmula de Balmer en el marc de la mecànica de matrius,⁵ però tampoc aconseguí d'incloure els efectes relativistes en la teoria. Finalment Heisenberg i Jordan⁶ el març de 1926 varen deduir (II) però no (I), concebibint un hamiltonià format, a més dels termes habituals, per dues pertorbacions, una referida a l'spin i l'altre incloent-hi termes relativistes. Oscar Klein,⁷ l'abril de 1926 va proposar el que avui coneixem com a equació de Klein-Gordon, ja que també va ser treballada per Walter Gordon, i que per a molts físics semblava que havia de ser el bon camí en la resolució del problema relativista de l'electró:

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \left(\frac{m_0 c^2}{\hbar} \right)^2 \psi = 0 \quad (VI)$$

P.A.M. DIRAC

La fórmula (I) que descriu l'estructura fina de l'espectre de l'hidrogen no fou obtinguda fins l'any 1928 quan Dirac desenvolupà una teoria relativista que representà un avenç fonamental en la física quàntica. En paraules de Norwood Rusell Hanson:

*«Theoretical Physics has rarely witnessed such a powerful unification of concepts, data, theories and intuitions: Newton and universal gravitation; Maxwell and electrodynamics; Einstein and special relativity; Bohr and the hydrogen atom; These are high spots before Dirac. From a chaos of apparently unrelated ideas, Newton in his way and now Dirac in his, built a logically powerful and conceptually beautiful physical theory».*⁸

Paul Adrien Maurice Dirac va nèixer a Bristol el 8 d'agost de l'any 1902 i segons paraules d'un biògraf:

*«Paul was an introvert and being often silent and alone devoted himself to the quiet contemplation of nature».*⁹

Va ésser estudiant d'enginyeria a la universitat de Bristol i més tard, la tardor de 1923, va anar a Cambridge on començà la seva brillant carrera com a físic teòric de la mà de R.H. Fowler.

Quan Dirac arribà a Cambridge Sir Joseph Larmor tenia la menció especial de professor «lucasià» de matemàtiques. Aquesta distinció, que Newton havia també obtingut, l'obtidria Dirac 9 anys després de la seva arribada.

Les primeres publicacions de Dirac foren sobre termodinàmica, mecànica estadística, relativitat i mecànica quàntica antiga. Després d'aquestes vingueren les més importants, adreçades a fonamentar teòricament les bases de la mecànica quàntica. Anem a fer un breu resum de les seves principals aportacions entre els anys 1925 i 1928.

El setembre de l'any 1925, Fowler li va donar l'esborrany d'un article de Heisenberg que el va fer adonar que: *«la no commutació era la característica dominant de la teoria de Heisenberg i la clau d'una teoria general de la mecànica quàntica»*.¹⁰ Aquell mateix any Dirac publica: *«The fundamental equations of quantum mechanics»*,¹¹ on s'estableix un pont entre el formalisme de la mecànica clàssica i la mecànica quàntica, mitjançant una correspondència entre els commutadors de Heisenberg i els claudàtors de Poisson de manera que: *«La diferència entre els productes de Heisenberg de dues quantitats quàntiques és igual a $i\hbar/2\pi$ cops el seu claudàtor de Poisson»*:

$$XY - YX = \frac{i\hbar}{2\pi}[X, Y] \quad (\text{VII})$$

Aquesta troballa és explicada per Dirac en uns apunts bibliogràfics:

«It was during one of the Sunday walks in october 1925, when I was thinking very much about this "uv-vu" in spite of my intention to relax, that I

thought about Poisson brackets... I did not remember very well what a Poisson bracket was... It was really a very disturbing situation, and it became imperative for me to brush up my knowledge of Poisson brackets... There was just nothing I could do because it was Sunday evening and the libraries were all closed... The next morning I hurried along to one of the libraries as soon as it was open and then I looked up Poisson brackets in Whittaker's Analytical Dynamics».¹²

En el següent article, l'any 1926: «*Quantum mechanics and a preliminary investigation of the hydrogen atom*»,¹³ Dirac desenvolupa les idees bàsiques de l'àlgebra dels «q-numbers», una nova classe de variables no commutatives i que avui identificariem com operadors i que compleixen les relacions:

$$\begin{aligned} q_r q_s - q_s q_r &= 0 \\ p_r p_s - p_s p_r &= 0 \\ q_r p_s - p_s q_r &= i\hbar \delta_{rs} \end{aligned} \quad (\text{VIII})$$

A continuació Dirac dedueix la fórmula de Balmer ja trobada per Pauli en el marc de la mecànica de matrius en un article publicat 5 dies abans que el de Dirac.⁵

És important assenyalar el fet de que els matemàtics, i entre ells principalment Hilbert, ja coneixien els problemes de la mecànica de matrius i que havien desenvolupat teories d'àlgebra no commutativa, però Dirac independentment va descobrir els aspectes que necessitava pel seu treball. En aquest sentit opinava:

«I could turn to algebra when I had the basic ideas given. But to get the new basic ideas I worked geometrically. Once the ideas are established one can put them into algebraic form and one can proceed to deduce consequences»¹⁴

Ei mateix any de 1926 publica: «*On the theory of quantum mechanics*»,¹⁵ on dedueix el que avui coneixem com estadística de Fermi-Dirac, ja que prèviament havia estat també trobada per Fermi. Aquest fet era ignorat per Dirac:

«I had read Fermi's paper about Fermi statistics and forgotten it completely. When I wrote up my work on the anti-symmetric wave functions, I just did not refer to it at all. Then Fermi wrote and told me and I remembered that I had previously read about it».¹⁶

En aquest mateix article, desenvolupa una teoria de perturbacions dependents del temps, que aplicada a un sistema atòmic li permet derivar l'expressió d'Einstein per a l'emissió estimulada, tot assenyalant la impossibilitat de poder tractar l'emissió espontània en el marc d'aquesta teoria. Caldria esperar l'any següent, en què ell mateix desenvoluparia una nova quantificació que faria això possible.

L'any 1927, en un article fonamental: «*The physical interpretation of quantum dynamics*»,¹⁷ Dirac mostrarà clarament l'equivalència entre la mecànica de matrius de Heisenberg i la interpretació ondulatoria de Schrödinger. En aquest treball s'introdueix la funció avui coneguda com: «delta de Dirac»:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x) = 1 \quad (\text{IX})$$

i també unes funcions de transformació, que avui identificaríem com a «brackets». Utilitzant aquestes funcions, Dirac escriu la transformació general:

$$g(\xi' \xi'') = \iint (\xi'/\alpha') d\alpha' g(\alpha', \alpha'') d\alpha'' (\alpha''/\xi'') \quad (\text{X})$$

i l'equació de Schrödinger:

$$F\left(\xi'_r - i\hbar \frac{\partial}{\partial \xi'_r}\right)(\xi'/\alpha'') = F(\alpha')(\xi'/\alpha') \quad (\text{XI})$$

donant-li un nou significat:

«*The eigenfunctions of Schrödinger's wave equation are just the transformation functions... that enable one to transform to a scheme in which the hamiltonian is a diagonal matrix*».

El pont entre les dues formulacions de la mecànica quàntica quedà definitivament establert.

Entre els anys 1926-27 Dirac visità Copenhaguen i Göttingen on es relacionà amb nombrosos físics de l'època. A Copenhaguen passava molt de temps al «Bohr's Institute» on quedà fortament impressionat per la personalitat del propi Bohr. Durant l'estada a Copenhaguen, Dirac escrigué: «*The quantum theory of the emission and absorption of radiation*»,¹⁸ on introdueix el formalisme de quantificació del camp electromagnètic, que avui coneixem com «segona quantificació», per distingir-la de la primera quantificació, imposada per l'equació de Schrödinger. Aquestes relacions les escriu:

$$\begin{aligned} b_r b_r^* - b_r^* b_r &= 1 & b_r^* b_s - b_s b_r^* &= 0 \\ b_r b_s - b_s b_r &= 0 & b_r^* b_s^* - b_s^* b_r^* &= 0 \end{aligned} \quad (\text{XII})$$

i serveixen per donar propietats de «quant de llum» a la radiació. En l'article esmentat Dirac puntualitza:

«*The light quantum has the peculiarity that it apparently ceases to exist when it is in one of its stationary states, namely, the zero state... When a light quantum is absorbed it can be considered to jump into this zero state, and when one is emitted it can be considered to jump from the zero state to one in which it is physically in evidence, so that it appears to have been created*».

L'EQUACIÓ RELATIVISTA DE L'ELECTRÓ

Des del 24 fins el 29 d'octubre de 1927, Dirac participà en el «Fifth Conseil Solvay of physics», trobada de físics en la que coincidiren Einstein, Bohr, Ehrenfest, Debye, Born, Heisenberg, Kramers, Compton, De Broglie, Pauli, Schrödinger i Planck. En aquest temps Dirac tenia «in mente» el problema de l'equació relativista de l'electró. Ell mateix ens ho explica:

*«There is one incident that I remember about this Solvay conference. During the period before the lecture on one occasion, Bohr came up to me and asked me: "What are you working on now?". I said "I am trying to get a relativistic theory of the electron". Then Bohr said, "But Klein has already solved this problem". I was a bit taken aback by this. I began to explain that Klein's solution of the problem, based on the Klein-Gordon equation, was not satisfactory because it could not be fitted in with my general interpretation for quantum mechanics. However I was not able to explain very much to Bohr before the start of the lecture interrupted our conversation, and I had to leave the question rather in the air».*¹⁹

Dirac, no gens satisfet amb l'equació de Klein-Gordon com a solució al problema relativista de l'electró, es posà a treballar en aquest tema i l'any 1928 publica: «*The quantum theory of the electron*».²⁰ En la introducció d'aquest històric article, Dirac assenyala el fet de que per fer front als problemes de la duplicitat de les ratlles espectrals Goudsmith i Uhlenbeck haguessin introduït la idea de l'spin desenvolupada posteriorment per Pauli i Darwin i que conduïa a l'obtenció de l'estructura fina de l'hidrogen fins l'ordre d'aproximació donat per (II). També es pregunta el perquè la natura ha escollit aquest model en lloc d'haver-ne triat un de càrrega puntual, i argumenta que en aquest article mostrarà que les teories anteriors eren incompletes en el sentit de no ser relativistes i que:

«It appears that the simplest hamiltonian for a point charge electron satisfying the requirements of both, relativity and the general transformation theory leads to an explanation of all duplexity phenomena without further assumption».

Per resoldre l'àtom d'hidrogen ja no caldrà, com feren Heisenberg i Jordan⁶ i Pauli²¹, introduir l'spin, sinó que aquest serà una conseqüència òbvia de la conservació del moment angular. Dirac també remarca una dificultat de l'equació de Klein-Gordon que rau en la possible existència de solucions d'energia negativa, però adverteix que ell no podrà resoldre aquest problema, i que en el seu hamiltonià també apareixeran aquests tipus de solucions. La identificació de les solucions d'energia negativa amb els positrons fou un procés complicat, que passà per la teoria dels «forats», que no descriurem aquí, ja que mereix per si sola un altre article. Recordem que el positró no fou trobat experimentalment fins a l'any 1932 per Anderson.

Continuant la descripció de l'anterior article, Dirac vol que l'equació buscada s'interpreti en la seva teoria general de funcions, és a dir que:

$$(H - W)\psi = 0 \quad (\text{XIII})$$

i que sigui lineal amb p_0, p_1, p_2, p_3 essent:

$$P_0 = \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \quad P_{1,2,3} = - \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial x_{1,2,3}} \quad (\text{XIV})$$

En base a això i seguint el seu gust innat de «*jugar amb les equacions*»,²² escolleix un hamiltonià que en absència de camp electromagnètic és de la forma:

$$(p_0 + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta)\psi = 0 \quad (\text{XV})$$

D'on dedueix que les α i les β són matrius 4×4 relacionades amb les matrius 2×2 de la teoria de Pauli, i la funció d'ona ψ és un vector de 4 components.

Pel cas d'un electró en presència de camp electromagnètic, l'equació (XV) convenientment modificada per la presència del camp, porta implícita la idea de l'spin, ja que l'hamiltonià commuta amb un moment angular de la forma:

$$M = \left(m + \frac{1}{2} \hbar \sigma \right) \quad (\text{XVI})$$

«We can interpret this result by saying that the electron has a spin angular momentum of $1/2 \hbar \sigma$, which added to the orbital momentum m , gives the total angular momentum M , which is a constant of motion».

Finalment, Dirac no dedueix la fórmula (I) per a l'àtom d'hidrogen, com seria factible suposar, sinó que es conforma amb demostrar que en el primer ordre d'aproximació la seva teoria és idèntica a la de Darwin,²³ tot derivant el terme del hamiltonià que avui coneixem com el d'interacció spin-òrbita i que, tant en aquesta teoria de Darwin, com en la de Pauli,²¹ menava a l'obtenció de (II). Aquest fet, reconegut per Dirac, és explicat per ell mateix:

*«You may wonder why I did not immediately go on to consider the higher approximations, but the reason is that I was really scared to do so. I was afraid that, in the higher approximations, the results might not come right and I was so happy to have a theory that was correct in the first approximation that I wanted to consolidate this succes by publishing it in that form without going on to risk a failure in the higher approximations».*²⁴

La fórmula (I) de l'estructura fina de l'electró quedà finalment establerta en el marc de la teoria de Dirac per Gordon²⁵ i Darwin,²⁶ que resolgueren ambdós separatament l'hamiltonià de Dirac per a l'àtom d'hidrogen sense cap aproximació.

Bibliografía

- ¹ La teoria de Sommerfeld és ben explicada a: SOMMERFELD, A., «Atombau und Spektrallinien», Vieweg, Braunschweig, 1919; «Atomic structure and spectral lines», trad. de la tercera ed. alemana per H.L. BROSE, London, 1923.
- ² SCHRÖDINGER, E., Quantisierung als Eigenwertproblem, Erste Mitteilung, Ann. d. Phys., 1926, 79, 361-76; Zweite Mitteilung, ibid, 489-527; Dritte Mitteilung, Ann. d. Phys., 1926, 80, 437-90; Vierte Mitteilung, Ann. d. Phys., 1926, 81, 109-39.
- ³ KHUN, T.S., «La estructura de las revoluciones científicas», Fondo de cultura económica, México, 1971.
- ⁴ Citat a: KRAGH, H., The Genesis of Dirac's Relativistic theory of electrons, «Archive for History of Exact Sciences», 24, Springer-Verlag, 1981.
- ⁵ PAULI, W., Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik, Zs. f. Phys., 1926, 36, 336-63.
- ⁶ HEISENBERG, W., JORDAN, P., Anwendung der quantenmechanik, Zs. f. Phys., 1926, 37, 263-277.
- ⁷ KLEIN, O., Quantentheorie und fünfdimensionale relativitätstheorie, Zs. f. Phys., 1926, 37, 895-906.
- ⁸ RUSELL, HANSON, N. «The Concept of Positron». Cambridge, p. 146.
- ⁹ MEHRA, J., The Golden Age of theoretical physics: P.A.M. Dirac's scientific work from 1924 to 1933, A. Salam & E. Wigner ed., «Aspects of Quantum Theory», Cambridge, 1972. p. 18.
- ¹⁰ Citat per: MOYER, D.F., Origins of Dirac's electron 1925-28, Am. J. Phys., 1981, 49, 10.
- ¹¹ DIRAC, P.A.M., The fundamental equations of quantum mechanics, 1925, Proc. Roy. Soc., A109, 642-53.
- ¹² DIRAC, P.A.M., Recollections of an Exciting Era, «History of twentieth Century Physics», C. Weiner (ed), New York, 1927, p. 109-146.
- ¹³ DIRAC, P.A.M., Quantum mechanics and a preliminary investigation of the hydrogen atom, Proc. Roy. Soc., 1926, A110, 561-79.
- ¹⁴ MEHRA, J., ibid. (9), p. 34.
- ¹⁵ DIRAC, P.A.M., On the theory of quantum mechanics, Proc. Roy. Soc., 1926, A112, 661-77.
- ¹⁶ MEHRA, J., ibid. (9), p. 37.
- ¹⁷ DIRAC, P.A.M., The physical interpretation of quantum dynamics, Proc. Roy. Soc., 1927, A113, 621-41.
- ¹⁸ DIRAC, P.A.M., The quantum theory of the emission and absorption of radiation, Proc. Roy. Soc., 1927, A114, 243-65.
- ¹⁹ DIRAC, P.A.M., ibid. (12), p. 141.
- ²⁰ DIRAC, P.A.M., The quantum theory of the electron, Proc. Roy. Soc., 1928, A117, 610-24.
- ²¹ PAULI, W., Zur Quantenmechanik des magnetischen elektrons, Zs. f. Phys., 1927, 43, 601-23.
- ²² DIRAC, P.A.M., Ibid. (12), p. 142.
- ²³ DARWIN, C.G., The electron as a vector wave, Proc. Roy. Soc., 1927, 227-53.
- ²⁴ DIRAC, P.A.M., Ibid. (12), p. 143.
- ²⁵ GORDON, W., Die Energieniveaus des Wasserstoffatoms nach der Diracschen Quantentheorie des elektrons, Zs. f. Phys., 1928, 48, 11-14.
- ²⁶ DARWIN, C.G., The wave equation of electron, Proc. Roy. Soc., 1928, 654-80, 664.